

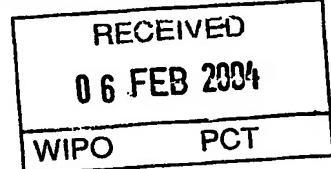
20.1.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月 6日



出願番号
Application Number: 特願2003-029367

[ST. 10/C]: [JP2003-029367]

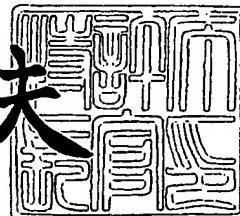
出願人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P030047
【提出日】 平成15年 2月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29D 7/01
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 奥津 肇
【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内
【氏名】 溝田 浩敏
【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
【識別番号】 100088328
【弁理士】
【氏名又は名称】 金田 暢之
【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 板状重合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対するベルト面が同方向へ同一速度で走行するように配設された2個のエンドレスベルトの相対するベルト面と、それらの両側辺部にあるベルト面で挟まれた状態で走行する連続したガスケットとで囲まれた空間に、その一端より重合性原料を供給し、加熱ゾーン内でベルトの走行と共に重合性原料を固化させ、その他端より板状重合物を取り出す方法であって、走行する2個のエンドレスベルトが加熱ゾーンの入口に差し掛かり温度上昇を開始するにあたり、2個のエンドレスベルト双方において1分間あたりの温度上昇の最大値が60℃以下になるよう調節することを特徴とする板状重合物の製造方法。

【請求項2】 重合性原料がメタクリル酸メチルを含む請求項1記載の板状重合物の製造方法。

【請求項3】 加熱ゾーンの入口に上下エンドレスベルトが差し掛かり温度上昇を開始するにあたり、温度上昇開始後少なくとも30秒間は、相対湿度50%以上であり且つ50℃～100℃に維持された空間を通過する請求項1または2記載の板状重合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合性原料を連続的に重合して板状製品（板状重合物）を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタクリル酸メチルを主原料として得られる板状重合物は、その優れた特性を活かして、看板、建材用途、バス等のサニタリー用途、照明用途、その他幅広い分野で用いられている。また、近年、液晶ディスプレイのような表示装置の導光板としても用いられるようになり、世界的なIT化の流れも追い風となって、その需要は急激に増している。

【0003】

そのような導光板には、材料として高い光学特性が求められるのは勿論であるが、さらにディスプレイの輝度分布につながるような光学歪が出来ないように、従来用途と比較して非常に高い厚み方向の寸法精度（以下「板厚精度」と略記することがある）も求められる。

【0004】

一方、板状重合物を連続製造する方法として、ベルト式連続製板装置を用いた連続キャスティング法がある。このベルト式連続製板装置は、水平方向に同一速度で走行する上下に位置した2個のエンドレスベルトの相対するベルト間に、一方より重合性原料を供給し、エンドレスベルトの移動と共に加熱ゾーン内で重合させ、他方より板状重合物を得る装置である。このような装置において、板状製品の板厚精度を高める為には、エンドレスベルトのベルト面をいかにフラットに保つかが重要である。特に加熱ゾーン内においては、原料液やエンドレスベルトが温度変化を起こし、熱膨張による変形を伴うので非定温状態でのベルト面の維持には注意を要する。

【0005】

加熱ゾーン内での非定温状態におけるベルト面保持技術としては、例えば特許文献1に示されるような、加熱ゾーン内で重合性原料の重合が進み流動不能な状態になるまでの区間において、ベルト幅方向の両側端部を中央部より高温に保持する方法などがある。しかし、この特許文献1に従い本発明者らが追試をしたところ、場合によっては得られた板状製品の幅方向においてベルト走行方向に沿った光学歪が生じるという問題が発生した。この光学歪は、幅方向において高温の両側端部と低温の中央部の加熱媒体の温度境界位置において特に顕著であった。この光学歪は近年の製品の極めて厳しい要求を満足するものではなく、早急な改善が望まれる。

【0006】**【特許文献1】**

特公昭58-49167号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術の課題を解決すべくなされたものである。すなわち本発明の目的は、光学歪の無い極めて高い板厚精度を有する板状重合物の製造方法を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成すべく実験を繰り返した結果、互いに異なる加熱媒体を吹き当てるスプレーノズルの中間の位置にベルト走行方向に沿った光学歪が生じるのは、エンドレスベルトの幅方向において両側端部の熱膨張速度が中央部よりも速すぎて熱変形のずれを生じ、これが局部的な凹凸につながったためであることを突き止めた。そして、エンドレスベルトの熱膨張速度について鋭意検討を加えた結果、エンドレスベルトの温度上昇の速度（以後、単に「昇温速度」と略記することがある）をある特定の範囲内にすれば、エンドレスベルトの熱変形は実質的に均一に進行し、幅方向に光学歪の無い極めて高い板厚精度の板状製品が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち本発明は、相対するベルト面が同方向へ同一速度で走行するように配設された2個のエンドレスベルトの相対するベルト面と、それらの両側辺部にあるベルト面で挟まれた状態で走行する連続したガスケットとで囲まれた空間に、その一端より重合性原料を供給し、加熱ゾーン内でベルトの走行と共に重合性原料を固化させ、その他端より板状重合物を取り出す方法であって、走行する2個のエンドレスベルトが加熱ゾーンの入口に差し掛かり温度上昇を開始するにあたり、2個のエンドレスベルト双方において1分間あたりの温度上昇の最大値が60℃以下になるよう調節することを特徴とする板状重合物の製造方法である。

【0010】**【発明の実施の形態】**

図1は、本発明で用いるベルト式連続製板装置の一例を示す模式的断面図である。

【0011】

この図に示す装置において、2個のエンドレスベルト（ステンレスベルト等）1、1'はそれぞれ主プーリ2、3、2'、3'で張力が与えられ、かつ主プーリ3'で下側ベルト1'が起動される。重合性化合物を含む液状の重合性原料は定量ポンプ5で送液され、ノズル6から下側ベルト面上に供給される。エンドレスベルト1、1'の幅は500mm～5000mmが好ましく、厚みは0.1mm～3mmが好ましい。エンドレスベルト1、1'に与えられる張力は、走行方向と垂直な断面積1mm²あたり1kg～15kgが好ましい。エンドレスベルト1は、後述するガスケットや板状重合品を介して摩擦力によってエンドレスベルト1'と共に同一速度で走行する。その走行速度は、0.1m/min～10m/minが好ましく、生産する板厚や品種切替のタイミング等の事情に応じて適宜変更が可能である。

【0012】

ベルト面間の両側辺部は弾力のあるガスケット7でシールされる。重合性原料はエンドレスベルト1、1'の走行に従い移動し、加熱ゾーン内で重合固化する。ここで、重合性原料はエンドレスベルト1、1'は、A点で示す加熱ゾーンの入口において温度上昇を開始する。加熱ゾーンとしては、例えば温水スプレー8、8'等の加熱手段を有する。温水スプレー8、8'は、50℃～100℃の温度域が好ましい。

【0013】

本発明においては、この温度上昇の開始時において、1分間あたりの上下のエンドレスベルト双方の温度上昇の最大値が60℃以下になるよう調節する。1分間あたりの温度上昇の最大値が60℃を越えると、エンドレスベルトの熱膨張が急激に進行し、ベルト幅方向の微妙な温度ムラが熱変形のずれにつながり、光学歪が生じ易くなる。さらに、1分間あたりの上下のエンドレスベルト双方の温度上昇の最大値は、10℃～58℃の範囲内であることが好ましい。

【0014】

昇温速度を調整する方法としては、特に制限されないが、例えば加熱ゾーンの入口に上下エンドレスベルトが差し掛かり温度上昇を開始するにあたり、温度上昇開始後少なくとも30秒間は、相対湿度50%以上であり且つ50℃～100

℃に維持された空間を通過させることにより調整する方法が好ましい。

【0015】

より具体的には、例えば、図1に示すように、温水スプレー8、8'による加熱ゾーンよりも原料供給側に、雰囲気温度が50℃～100℃に維持された初期加熱ゾーン11を別途設け、雰囲気からの伝熱により所望の昇温速度に調整するなどの方法がある。また、この初期加熱ゾーン11内を湿度50%以上に維持する。湿度をより高くすることによって、雰囲気中の水蒸気の凝縮伝熱を活用しやすくなり、さらに自由度の高い昇温速度の調整が可能となる。ただし、初期加熱ゾーン11は、ベルト走行方向と垂直な壁を設けてその後に位置する加熱ゾーンと空間的に隔てる必要はなく、上下エンドレスベルト1、1'の昇温速度が所望の範囲に調節可能であれば開放構造であってもよい。

【0016】

その他の昇温速度の調整方法としては、加熱媒体として熱風を用いる方法などもある。

【0017】

また、別途、初期加熱ゾーン11を設けない場合では、例えば、温水スプレー8、8'による加熱ゾーンにおける入口部での温水温度を低くしたり、入口部での温水スプレー量を減量させる方法も挙げられる。

【0018】

加熱ゾーンを通過した後は、例えば遠赤外線ヒータ9、9'を備えた熱処理ゾーンで熱処理されて重合を完結し、板状製品（板状重合物）10が取り出される。遠赤外線ヒータ9、9'の熱処理ゾーンの区間は100℃～150℃の温度範囲であることが好ましい。また、熱処理ゾーンは、熱風等、他の加熱方式を用いても良い。

【0019】

エンドレスベルト1、1'の加熱ゾーン内におけるベルト面保持機構としては、上側ベルトの上面に接する上ロールと下側ベルトの下面に接する下ロールとかなり、それぞれの軸がベルト走行方向と直交する上下ロール対4、4'が用いられる。

【0020】

板状重合物の原料は、目的とする板状重合物によって、適宜、選択することができる。本発明の方法は、特にメタクリル酸メチルを主原料とするメタクリル樹脂板の製造に好適である。メタクリル樹脂板を製造する際には、メタクリル酸メチルを50質量%以上含む重合性原料を用いることが好ましい。代表的には、メタクリル酸メチル単独、もしくはメタクリル酸メチルと共重合可能な他の单量体との混合物が挙げられる。さらに、メタクリル酸メチル系重合体をメタクリル酸メチルまたはその混合物に溶解させたシラップや、メタクリル酸メチルまたはその混合物の一部を予め重合したシラップも挙げられる。

【0021】

共重合可能な他の单量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステル；酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。シラップの場合は重合性原料の流動性を考慮し、重合体含有率を50質量%以下に調製することが好ましい。

【0022】

重合性原料には、必要に応じて連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、アルキル基または置換アルキル基を有する第1級、第2級または第3級のメルカプタン等を使用できる。その具体例としては、n-ブチルメルカプタン、i-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、s-ブチルメルカプタン、s-ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン等が挙げられる。

【0023】

また、重合性原料には、通常、重合開始剤を添加する。その具体例としては、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキサイ

ド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物；が挙げられる。

【0024】

その他、必要に応じて各種の添加剤、例えば紫外線吸収剤、光安定剤、酸化安定剤、可塑剤、染料、顔料、離型剤、アクリル系多層ゴム等を原料に添加することもできる。

【0025】

本発明により製造する板状重合物(メタクリル樹脂板等)の厚みは、0.3～20mm程度であることが好ましい。

【0026】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。なお「質量%」を略して「%」と、「質量部」を略して「部」と記載する。

【0027】

<実施例1>

重合率20%のメタクリル酸メチルシラップ(粘度1Pa·s、20℃)100部に、重合開始剤としてtert-ヘキシリパーオキシピバレート(日本油脂(株)製、商品名：パーへキシリPV)0.18部、離型剤としてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.005部を加えて均一に混合し、液状の重合性原料を得た。この重合性原料を真空容器内で脱泡し、図1の装置を用いて、厚さ5mm、幅1300mmの板状製品1を製造した。

【0028】

本実施例において、図1の装置は、全長10mであり、2個のステンレス製エンドレスベルト1、1'は厚さ1.5mm、幅が1.5mであり、油圧により上下

共3 kg/mm²の張力を与えられている。また、ガスケット7として、ポリ塩化ビニル製のガスケットが設置されている。

【0029】

装置前半は、まず温度80°C、相対湿度70%に維持された初期加熱ゾーン1を0.3m分有しており、その後、86°Cの温水スプレー8、8'による加熱ゾーンを4.5m分有している。温水スプレー8、8'による加熱ゾーン内には、上下ロール対4、4'が等間隔に合計12対配列されている。この温水スプレー8、8'による加熱ゾーンの後には、遠赤外線ヒータ9、9'による熱処理ゾーンを2m分有している。

【0030】

以上説明した装置を用いて、原料供給部において重合性原料を10°Cで供給し、エンドレスベルト1、1'の走行速度70mm/minで運転して、厚さ5mm、幅1300mmの板状製品1を製造した。ここで、熱風による初期加熱ゾーン11の滞在時間は4.3minであった。また、上下エンドレスベルトの昇温速度を把握するため、原料供給側から向かい合う上下ベルト面の表面にそれぞれ熱電対を貼り付けて温度変化を測定した。その結果、上下ベルトの最初の1分間の昇温速度は上側ベルトが21°C/min、下側ベルトが22°C/minであり、それ以降の昇温速度はさらに低い値であった。

【0031】

<実施例2>

初期加熱ゾーン11として、温度100°Cの空気が風速20m/minでベルト面に実質的に均一に当たる構造のゾーン(0.3m)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして板状製品2を製造した。上下ベルトの最初の1分間の昇温速度は上側ベルトが30°C/min、下側ベルトが31°C/minであり、それ以降の昇温速度はさらに低い値であった。

【0032】

<実施例3>

重合性原料を真空容器内で脱泡した後、実施例1の場合よりもさらに大型の図1の装置により、厚さ3mm、幅2800mmの板状製品3を製造した。

【0033】

本実施例において、図1の装置は、全長100mであり、2個のステンレス製エンドレスベルト1、1'は厚さ1.5mm、幅が3mであり、油圧により上下共8kg/mm²の張力を与えられている。また、ガスケット7として、ポリ塩化ビニル製のガスケットが設置されている。

【0034】

装置前半は、まず温度80℃、相対湿度90%に維持された初期加熱ゾーン1を6m分有しており、その後、80℃の温水スプレー8、8'による加熱ゾーンを48m分有している。温水スプレー8、8'による加熱ゾーン内には、上下ロール対4、4'が等間隔に合計120対配列されている。この温水スプレー8、8'による加熱ゾーンの後には、遠赤外線ヒータ9、9'による熱処理ゾーンを15m分有している。

【0035】

以上説明した装置を用いて、原料供給部において重合性原料を10℃で供給し、エンドレスベルト1、1'の走行速度2.3m/minで運転して、厚さ3mm、幅2800mmの板状製品3を製造した。ここで実施例1と同様にして熱風による加熱ゾーンの滞在時間は2.6minであった。実施例1と同様にして、上下エンドレスベルトの昇温速度を測定したところ、上下ベルトの最初の1分間の昇温速度は上下ベルト共に37℃/minであり、それ以降の昇温速度はさらに低い値であった。

【0036】

<比較例1>

初期加熱ゾーン11として、温度86℃の温水スプレー8、8'による加熱ゾーン(0.3m)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして板状製品4を製造した。上下ベルトの最初の1分間の昇温速度は上下ベルト共に63℃/minであり、それ以降の昇温速度は50℃/minよりも低い値であった。

【0037】

<評価>

製品1、2(実施例1、2)および製品4(比較例1)の板厚精度は、次の方

法で評価した。まず、図2に示すように、連続的に取り出される板状製品を1000mmごとに切断して、1300mm×1000mm×5mmサイズの板を5枚得た。そして5枚全ての板のベルト走行方向と垂直な断面について、幅方向に20mm毎、1枚当たり合計66点の厚さを測定し、最大値と最小値の差を板厚精度Rとした。

【0038】

また、製品3（実施例3）の板厚精度は、図3に示すように、5枚の板のサイズを2800mm×1000mm×3mmとし、幅方向に20mm毎、1枚当たり合計141点の厚さを測定したこと以外は、上記と同様にして評価した。

【0039】

板厚精度評価において、この板厚精度Rの絶対値が小さい程、幅方向のフラット性が高いことを意味する。

【0040】

さらに製品1～4の光学歪は、次の方法で評価した。図4に示すように、板状製品1～4（10）をベルト走行方向と垂直な断面が側面に来るよう地面から30℃の角度で傾けて立てかけ、製品板の地面側の面からハロゲンランプ12を当てて、板状製品1～4（10）を境に逆側に配置した投影スクリーン13に映し出される像を目視評価した。

【0041】

光学歪評価において、投影された像に白黒の濃淡が現れない場合程、光学歪の無い良好な板であり、像に白いスジが見えたり、白黒の濃淡模様が観察される場合は光学歪を有する品質の悪い板であると判断する。

【0042】

それらの評価結果を、表1に示す。

【0043】

【表1】

表1 評価結果

| 板状製品No. | 板厚精度R [mm] | 光学歪 |
|---------|------------|--------------|
| 1 | 0.15 | 輝度分布無く良好 |
| 2 | 0.08 | 輝度分布無く良好 |
| 3 | 0.18 | 輝度分布無く良好 |
| 4 | 0.33 | 輝度分布有り・白スジ有り |

【0044】

表1に示す結果から明らかなように、板状製品1（実施例1）の板厚精度Rは低い値で導光板用途に十分なフラット性を有していた。さらに、板状製品2（実施例2）の板厚精度Rはより低い値であった。また、大型の連続製板装置を用いて製造した板状製品3（実施例3）の板厚精度Rも低い値であった。光学歪の評価においては、板状製品1～3（実施例1～3）の投影像に白黒の濃淡や白スジは確認されず、輝度分布の無い良好な品質であった。

【0045】

これに対して、板状製品4（比較例1）の板厚精度Rは高い値であり、板厚精度の悪い板であった。また、光学歪の評価においては白黒の濃淡が板状製品1～3（実施例1～3）の場合に比べて強く、5枚中3枚の板においては局部的に極めて輝度の強い白スジが確認された。

【0046】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明によれば、光学歪の無い極めて高い板厚精度を有する板状重合物の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のベルト式連続製板装置の一例を示す模式的断面図である。

【図2】

実施例および比較例における評価の際の板サイズを示す斜視図である。

【図3】

実施例および比較例における評価の際の板サイズを示す斜視図である。

【図4】

実施例および比較例における光学歪評価の模式図である。

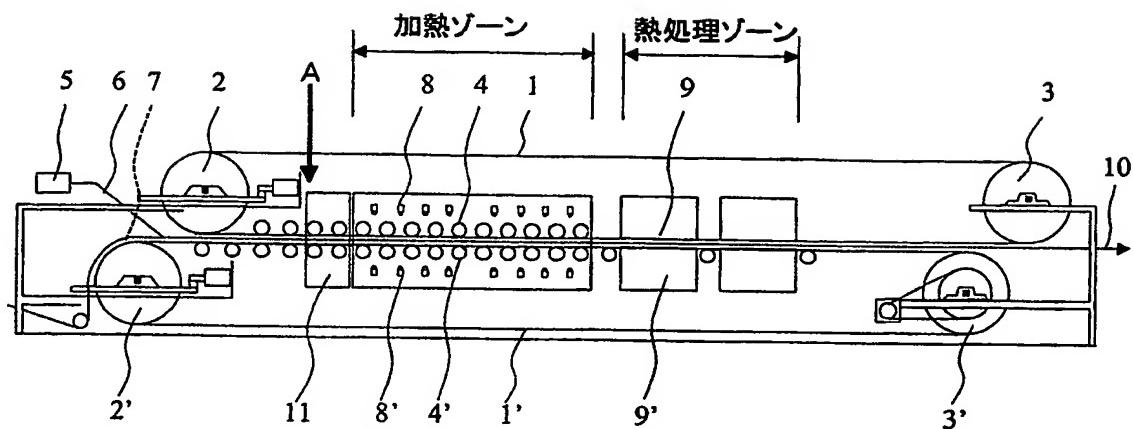
【符号の説明】

- 1、1' エンドレスベルト
- 2、2' 主ブーリ
- 3、3' 主ブーリ
- 4、4' 上下ロール対
- 5 定量ポンプ
- 6 ノズル
- 7 ガスケット
- 8 温水スプレー
- 9、9' 遠赤外線ヒータ
- 10 板状製品
- 11 初期加熱ゾーン
- 12 ハロゲンランプ
- 13 投影スクリーン

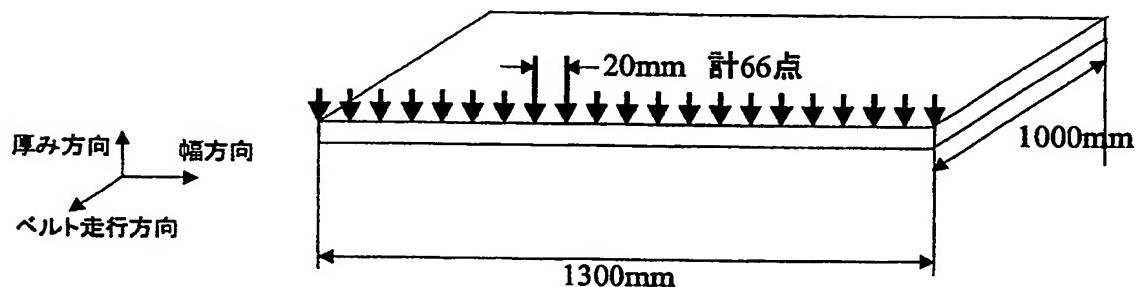
【書類名】

図面

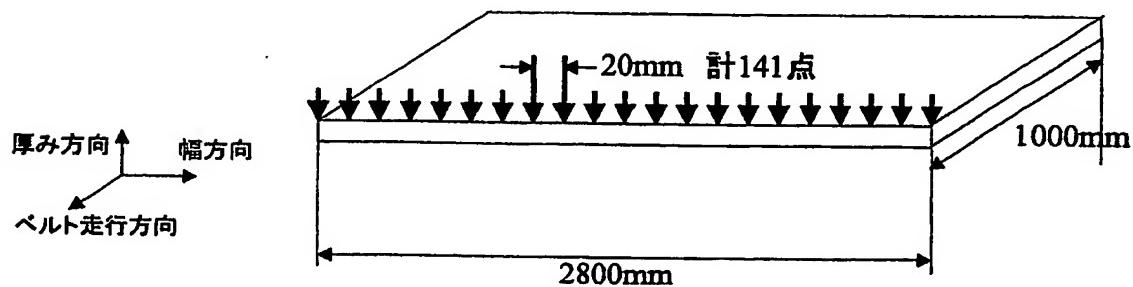
【図 1】



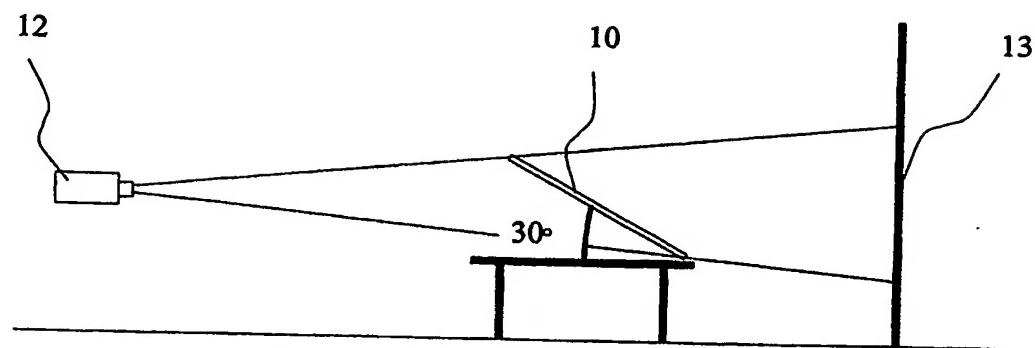
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学歪の無い極めて高い板厚精度を有する板状重合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 相対するベルト面が同方向へ同一速度で走行するように配設された2個のエンドレスベルト1, 1'の相対するベルト面と、それらの両側辺部にあるベルト面で挟まれた状態で走行する連続したガスケット7とで囲まれた空間に、その一端より重合性原料を供給し、加熱ゾーン内でベルトの走行と共に重合性原料を固化させ、その他端より板状重合物を取り出す方法であって、走行する2個のエンドレスベルト1, 1'が加熱ゾーンの入口に差し掛かり温度上昇を開始するにあたり、2個のエンドレスベルト1, 1'双方において1分間あたりの温度上昇の最大値が60℃以下になるよう調節することを特徴とする板状重合物の製造方法。

【選択図】 図1

特願2003-029367

出願人履歴情報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社